

# 流动注射-分光光度法测定自来水中游离氯的研究

孙西艳, 付龙文, 周娜, 冯巍巍, 吕颖, 陈令新\*

(中国科学院烟台海岸带研究所 海岸带环境过程重点实验室, 山东 烟台 264003)

**摘要:** 设计了游离氯流动注射自动在线检测仪, 并研究了仪器的最佳测试条件。该仪器采用改进的 N, N-二乙基-1, 4-苯二胺 (DPD) 比色原理, 通过流动注射进样技术, 结合光电转化、数字信号处理及自动化控制技术, 克服了 DPD 分光光度法中手工操作的缺陷, 实现了样品分析的自动化。结果证明, 此系统的试剂用量少、测定范围宽 (0.05 ~ 6.00 mg/L)、检出限低 (0.019 mg/L)、测定快速 (60 样/h)、精密度高 (RSD ≤ 1.2%), 实际水样的加标回收率为 90%~98%, 适用于自来水厂、供水管网等水质余氯的在线监测。

**关键词:** 游离氯; 流动注射; DPD 分光光度法; 在线监测

中图分类号: O657.3; O613.42 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2012)11-1460-04

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2012.11.022

## Study on Flow Injection Spectrophotometry Determination of Free Chlorine in Running Water

SUN Xi-yan, FU Long-wen, ZHOU Na, FENG Wei-wei, LÜ Ying, CHEN Ling-xin\*

(Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China)

**Abstract:** A flow injection on-line analyzer for the determination of free chlorine was designed, and the optimal condition was investigated. Based on the improved N, N-diethyl-1, 4-phenylenediamine (DPD) colorimetric principle, the analyzer used flow injection sampling technology, combined with photoelectric conversion, digital signal processing and automatic control technology. It could overcome the defects of DPD spectrophotometry done by manual operation, and perform automated sample analysis. The method was proven to consume less reagent with wide linear range (0.05 - 6.00 mg/L) and lower detection limit (0.019 mg/L). The recoveries were in the range of 90% - 98%. The analyzer was apt to be widely used in monitoring free chlorine in the waterworks and water supply networks with rapid sampling frequency (60 h<sup>-1</sup>) and higher precision (RSD ≤ 1.2%).

**Key words:** free chlorine; flow injection; DPD spectrophotometry; on-line monitor

城市自来水多采用氯化法消毒, 自来水中的游离性余氯含量显示了其消毒、氧化程度, 因此余氯测定是自来水厂和管网末端水质监控的例行项目。

游离氯又称为游离余氯(活性游离氯、潜在游离氯), 以次氯酸、次氯酸盐离子和单质氯的形式存在于水体中。测定水中游离氯的方法主要有化学滴定法<sup>[1-2]</sup>、分光光度法<sup>[3-7]</sup>、电极法<sup>[8-10]</sup>等。但化学滴定法的检出限较高, 仅适合于水中高浓度余氯的测定; 电极法使用条件苛刻、寿命短、维护量大且 pH 值会影响测量的准确度<sup>[11]</sup>; 邻联甲苯胺法和 DPD 分光光度法是最常用的分光光度法, 而邻联甲苯胺为致癌物, 故该法已逐渐被 DPD 法<sup>[1, 3, 12-13]</sup>所替代。但用国标 DPD 分光光度法测余氯时, KIO<sub>3</sub>-KI 标准曲线的重复性较差, 且各步骤的时间控制要求非常严格, 手工操作误差很难避免<sup>[14]</sup>。

本文将改进的 DPD 国标法与流动注射分析方法联用, 利用流动注射分析的优势, 克服了 DPD 分光光度法中手工操作的缺陷, 研制出测定快速、重现性好、分析准确的全自动余氯在线监测仪器。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

缓冲液 (pH 6.9): 在水中依次溶解 19.7 g 十二水合磷酸氢二钠、6.125 g 磷酸二氢钾和 0.4 g

收稿日期: 2012-06-11; 修回日期: 2012-06-29

基金项目: 中国科学院“百人计划”项目; 国家自然科学基金项目(21275158)

\* 通讯作者: 陈令新, 博士, 研究员, 研究方向: 分析化学, Tel: 0535-2109130, E-mail: lxchen@yic.ac.cn

$\text{Na}_2 - \text{EDTA}$ , 加入 0.010 g 氯化汞防霉菌繁殖, 稀释至 500 mL, 混匀。

显色剂(DPD 溶液): 将 250 mL 水、1 mL 硫酸( $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$ )混合, 依次溶解 0.1 g  $\text{Na}_2 - \text{EDTA}$  和 1.0 g 无水 DPD 硫酸盐, 稀释至 500 mL, 混匀, 于棕色瓶中保存, 如溶液变色, 应重新配制。

氯标准贮备液: 准确称取 0.891 0 g 优级纯高锰酸钾, 用纯水溶解并定容至 1 000 mL, 混匀。此溶液余氯的质量浓度为 1 000 mg/L。用时根据需要逐级稀释。

四通道蠕动泵(保定申辰泵业), 进样阀(南京旭析仪器), 自制流通池, 1/16 聚四氟乙烯管, PL403 电子天平(Mettler Toledo 公司), Cascada LS 实验室超纯水机(Pall 公司)。

## 1.2 工作原理

基于 GB11898-89 DPD 分光光度法的原理, 在一定的 pH 值条件下, 游离氯与 DPD 反应生成红色化合物, 在单波长 510 nm 光源的照射下, 由硅光二极管感应透过光强度并转化为电信号, 通过 ARM 主控电路处理来记录基值光电压和峰值光电压, 由 Lambert-Beer 定律求出相应的吸光度值, 将实际水样测定的吸光度值与标准溶液绘制的标准曲线比较, 计算出水样中的游离氯浓度。

## 1.3 实验方法

参照图 1 将流路接好, 并采用 510 nm 波长的发光二极管作为光源。用蠕动泵输送水作为载流, 由进样阀切入待测水样, 缓冲液  $R_1$  与 DPD 显色剂  $R_2$  先在混合器  $X_1$  处混合, 再在混合器  $X_2$  处与载流推动的待测水样混合, 水样中的游离氯与缓冲液和 DPD 显色液在反应圈  $L_c$  中发生显色反应, 流过流通池而被光学检测器检测, 得到待测样中游离氯的  $A$  值并求得浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 测定游离氯的 FIA 流路的选择

国标中规定水样必须在 1 min 内与缓冲液和 DPD 试剂的混合液反应, 因此流路将  $R_1$  与  $R_2$  预先在混合器  $X_1$  中混合, 再于混合器  $X_2$  处与水样  $S$  混合, 选择流路的载流液为水。实验中发现  $R_1$  与  $R_2$  混合后超过 24 h 会产生红色沉淀, 影响光电检测, 因此每次关机之前将  $R_1$ 、 $R_2$  流路关闭, 用载流液单独冲洗管路。

### 2.2 标准溶液的选择

本文分别采用  $\text{KIO}_3 - \text{KI}$ <sup>[14-15]</sup> 及  $\text{KMnO}_4$ <sup>[16]</sup> 配制 2 mg/L 的游离氯标准溶液进行实验。结果发现,  $\text{KMnO}_4$  标液的稳定性优于  $\text{KIO}_3 - \text{KI}$  标液, 其吸光度值也略高于  $\text{KIO}_3 - \text{KI}$  标液,  $A_{\text{KMnO}_4} - A_{\text{KIO}_3 - \text{KI}} = 0.006$ , 原因为用  $\text{KIO}_3 - \text{KI}$  标液配制会有部分碘析出引起损失<sup>[14]</sup>, 因此本仪器采用  $\text{KMnO}_4$  配制游离氯标准溶液。

### 2.3 最佳进样量的选择

本实验中的进样量取决于采样环的长度。分别取采样环长度  $L_s$  为 40、60、80、90、100 cm, 对 2.0 mg/L 的游离氯标准溶液进行试验, 结果如图 2 所示。采样环长度从 40 cm 增至 80 cm 时, 吸光度值呈明显上升趋势, 当采样环长超过 80 cm 时吸光度值趋于平稳, 原因是采样环越长, 载流液对水样的稀释作用越小, 当环长增加到一定数值, 中间部分水样不被稀释, 因此吸光度值趋于平稳。为保证实验效果, 最终选择采样环长度为 90 cm, 由公式  $V = \pi(d/2)^2 L_s$

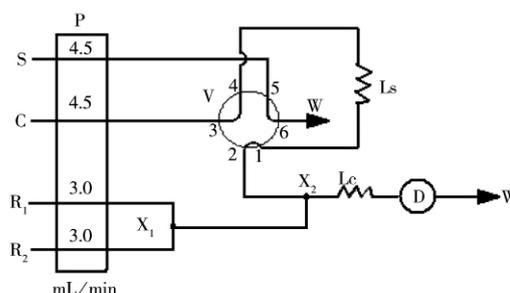


图 1 游离氯在线测定仪 FIA 流程图

Fig. 1 FIA diagram of on-line free chlorine analyzer  
S. sample; C. carrier;  $R_1$ . buffer;  $R_2$ . DPD reagent;  
P. peristaltic pump; V. sampling valve;  $X_1$ ,  $X_2$ .  
mixer;  $L_s$ . sampling coil;  $L_c$ . mixing coil;  
D. detector; W. waste

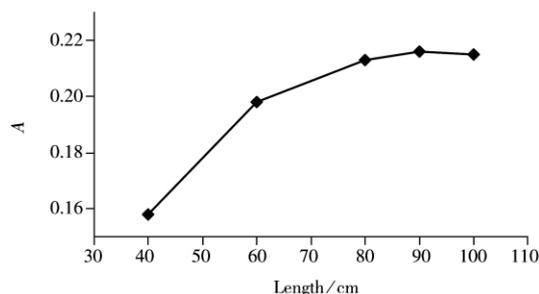


图 2 采样环长度对吸光度值的影响

Fig. 2 Effect of sampling coil length on absorbance

计算得最佳进样体积为 0.441 mL。

## 2.4 缓冲液 pH 值的影响

分别配制 pH 值为 6.3、6.5、6.7、6.9、7.1、7.3 的磷酸盐缓冲溶液,对 2.0 mg/L 的游离氯标准溶液进行试验。结果如图 3 所示,载流液 pH 值对实验影响较大,当载流液 pH 值为 6.3~6.7 时,吸光度随 pH 值的增大而增大,pH 值超过 6.7 后吸光度变化不大,本实验选择载流液 pH 值为 6.9。

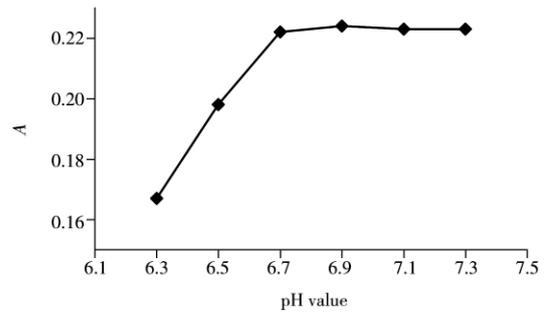


图 3 缓冲液 pH 值对吸光度值的影响

Fig. 3 Effect of pH value of carrier solution on absorbance

## 2.5 显色剂浓度的选择

分别配制 DPD 质量浓度为 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mg/L 的显色剂,对 2.0 mg/L 的游离氯标准溶液进行试验。结果显示,吸光度随 DPD 质量浓度的增大而增加,当 DPD 的质量浓度高于 2.0 mg/L 后,吸光度值趋于稳定。本实验显色剂中 DPD 的质量浓度定为 2.0 mg/L。

## 2.6 干扰试验

由于自来水样中溴、碘、溴化铵、碘化铵、臭氧、过氧化氢、铬酸盐、亚硝酸盐很少,不会干扰实际水样中游离氯的测定。而二价铜离子 (>8 mg/L) 和三价铁离子 (>20 mg/L) 的干扰,可被缓冲液和 DPD 显色剂中的  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  所掩蔽,所以可对实际自来水样直接进行测定。

## 2.7 工作曲线与检出限

配制 0.00、0.05、0.10、0.15、0.20、0.40、0.60、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00 mg/L 游离氯系列标准溶液,检测结果表明本方法在 0.05~6.00 mg/L 范围内呈良好线性,  $A = 0.1041\rho(\text{mg/L}) + 0.0067$  ( $A$  为吸光度值,  $\rho$  为浓度值), 相关系数  $r^2 = 0.9993$ 。

按照 HJ168-2010 技术导则<sup>[17]</sup>,在上述最优的分析条件下重复 7 次空白试验,根据检出限公式  $\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times S$  ( $t = 3.143$ ,  $S$  为标准偏差) 计算得方法的检出限为 0.019 mg/L。

## 2.8 方法的精密度与准确度

仪器标定后,用 3 种不同浓度的游离氯标准样品作为水样,分别平行测定 6 次,测定结果见表 1。由表 1 可见,方法的相对标准偏差为 0.20%~1.2%,相对误差为 0.04%~3.7%,该方法具有良好的精密度,且仪器检测速度快,可以达到 60 样/h。

表 1 游离氯标准样品的检测结果

Table 1 Analytical results of free chlorine standard samples

Standard concentration $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Average value $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD $s_r/\%$	Relative error $\delta/\%$
0.10	0.101	1.2	1.0
2.00	2.074	0.26	3.7
5.00	4.998	0.20	0.04

用本仪器分别对本单位自来水水样及加入次氯酸钠的水样进行加标实验,测试结果见表 2。仪器加标回收率为 90%~98%,表明本方法具有良好的准确度。

表 2 游离氯的加标回收率

Table 2 Spiked recoveries of free chlorine

Sample	Original $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Added $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Found $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Recovery $R/\%$
3#Running water	0.047	0.05	0.092	90
1#Running water	0.111	0.1	0.209	98
Added NaClO	0.866	1.0	1.834	97

## 3 结 论

为了保证出厂水在输送过程中不被污染,要求水中保持一定浓度的余氯,以控制细菌继续繁殖,

保证持续的杀菌能力, 而又不超标。按国家饮用水水质标准 GB 5749-85 规定, 各自来水管网的出厂水游离氯的限值为 4.0 mg/L, 余量应不小于 0.30 mg/L, 而管网末端水的游离氯应不小于 0.05 mg/L。本仪器的线性范围为 0.05~6.00 mg/L, 检测速度快, 精密度高, 准确性好, 可满足自来水管网末端水质实时在线监控的要求。

#### 参考文献:

- [1] The SEPA 《Water and Wastewater Monitoring and Analysis Methods》 Editorial Committee. *Water and Wastewater Monitoring and Analysis Methods*. 4th ed. Beijing: China Environmental Science Press( 国家环境保护总局 《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法. 第 4 版. 北京: 中国环境科学出版社), 2002: 170-179.
- [2] Xie F, Bao Y G, Wang C B, Guo W L. *Chin. J. Disinfect.* ( 谢芳, 鲍宇刚, 王传璧, 郭维麟. 中国消毒学杂志), 2003, 20(3): 214-215.
- [3] GB11898-89. Water Quality - Determination of Free Chlorine and Total Chlorine - Spectrophotometric Method Using N, N-Diethyl-1, 4-Phenylenediamine(GB11898-89. 水质 游离氯和总氯的测定 N, N-二乙基-1, 4-苯二胺分光光度法).
- [4] Leggett D J, Chen N H, Mahadevappa D S. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1983, 315(1): 47-50.
- [5] Yu Y Q, Xu W Y. *Shanghai Environ. Sci.* ( 余一群, 徐威毅. 上海环境科学), 2009, 19(10): 495-496, 499.
- [6] Chaurasia A, Verma K K. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1995, 351: 335-337.
- [7] Mesquita R B R, Noronha M L F O B, Pereira A I L, Santos A C F, Torres A F, Cerdà V, Rangel A O S S. *Talanta*, 2007, 72(3): 1186-1191.
- [8] Jia G H, Li G, Jia B L, Shao Y Y. *Petrochem. Autom.* ( 贾桂华, 李刚, 贾伯林, 邵于洋. 石油化工自动化), 2003, 2: 68-70.
- [9] Zhao Q Y, Song Q M. *China Measurement Technology*( 赵庆友, 宋启敏. 中国测试技术), 2004, 30(3): 57-59.
- [10] Murata M, Ivandini T A, Shibata M, Nomura S, Fujishima A, Einaga Y. *J. Electroanal. Chem.*, 2008, 612(1): 29-36.
- [11] Takahashi M, Yoshida Z. *Microchim. Acta*, 1974, 2(4): 329-338.
- [12] Melchert W R, Oliveira D R, Rocha F R P. *Microchem. J.*, 2010, 96(1): 77-81.
- [13] Moberg L, Karlberg B. *Anal. Chim. Acta*, 2000, 407(1/2): 127-133.
- [14] Zhao R H, Shi B B. *J. Nanjing Univ. Technol. : Nat. Sci. Ed.* ( 赵任辉, 施兵兵. 南京工业大学学报: 自然科学版), 1992, 14(1): 69-74.
- [15] Chen H W, Xu S P, Li S F, Yu A M. *Chin. J. Anal. Chem.* ( 陈焕文, 徐抒平, 李双峰, 于爱民. 分析化学), 2003, 31(11): 1399-1402.
- [16] Wang Z P, Wu H, Gao X P, Chen G S. *Chin. J. Anal. Lab.* ( 王镇浦, 吴宏, 高秀平, 陈国松. 分析实验室), 2000, 19(1): 13-15.
- [17] HJ168-2010. Environmental Monitoring - Technical Guideline on Drawing and Revising Analytical Method Standards. Beijing: China Environmental Science Press( 环境监测 分析方法标准制修订技术导则. 北京: 中国环境科学出版社), 2010.